

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年11月7日 (07.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/088256 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09B 47/06, 67/22, 67/44, C09D 11/00

(74) 代理人: 川崎 隆夫 (KAWASAKI,Takao); 〒105-0001
東京都港区虎ノ門1丁目9番2号虎ノ門東相ビル
8階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04331

(81) 指定国(国内): US.

(22) 国際出願日: 2002年4月30日 (30.04.2002)

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

(25) 国際出願の言語: 日本語

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書

(26) 国際公開の言語: 日本語

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(30) 優先権データ:
特願2001-133308 2001年4月27日 (27.04.2001) JP

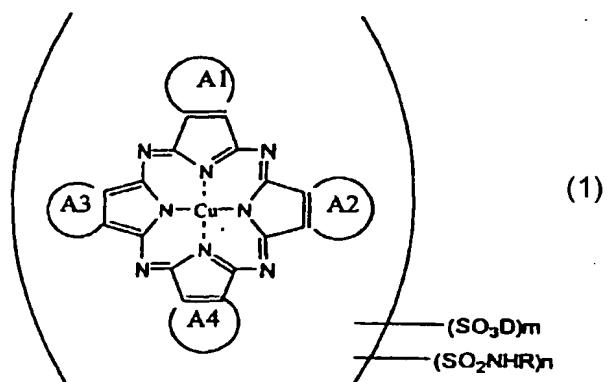
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイワ化成株式会社 (DAIWA DYESTUFF MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒338-0011 埼玉県さいたま市新中里5-7-1 Saitama (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高橋 薫 (TAKA-HASHI,Kaoru) [JP/JP]; 〒338-0011 埼玉県さいたま市新中里5-7-1 ダイワ化成株式会社内 Saitama (JP).

(54) Title: OXIDATION-RESISTANT WATER-SOLUBLE DYE OF COPPER/PHTHALOCYANINE COMPOUND COMPLEX, DYE COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND RECORDING FLUID

(54) 発明の名称: 耐酸化性銅-フタロシアニン化合物錯体水溶性染料並びにそれを用いた染料組成物及び記録液



(1)

(57) Abstract: A water-soluble dye comprising a compound represented by the following general formula (1): (1) wherein at least one of the four rings (A1) to (A4) represents an alkylbenzene ring or benzene ring or at least two thereof represent an alkylbenzene ring and a benzene ring, respectively, and the remaining rings each represents a pyridine ring or chlorobenzene ring; -SO₃D and -SO₂NHR are substituents present on (A1) to (A4); D represents a monovalent alkali metal, ammonium, or an organic ammonium; m is 1 to 4; -SO₂NHR represents -SO₂NH₂ or a sulfonamide residue capable of forming a complex together with a copper ion; and n is 0 to 3, provided that when n is 0, then not all of the four rings (A1) to (A4) are a benzene ring.

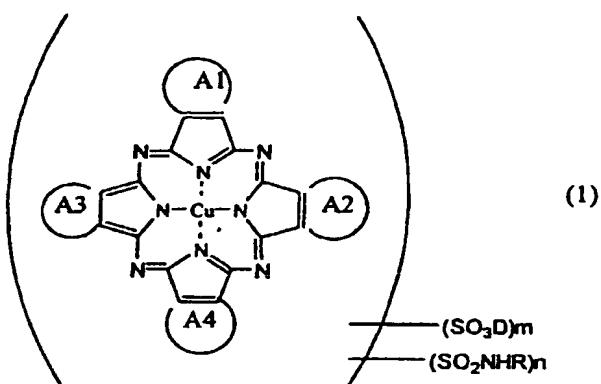
[総葉有]

WO 02/088256 A1



(57) 要約:

下記一般式(1)で表される化合物からなる水溶性染料。



(式中、A1～A4の4環のうち、少なくとも1つがアルキルベンゼン環もしくはベンゼン環、または少なくとも2つがアルキルベンゼン環とベンゼン環であり、残りの環は、ピリジン環又はクロロベンゼン環である。 $-SO_3D$ 及び $-SO_2NHR$ はA1～A4上の置換基である。Dは、一価のアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示し、mは1～4である。 $-SO_2NHR$ は、 $-SO_2NH_2$ 、又は銅イオンと錯体を形成することのできるスルホンアミド残基を示し、nは0～3である。ただし、n=0の場合、A1～A4の4環全てがベンゼン環であることはない。)

明細書

耐酸化性銅一フタロシアニン化合物錯体水溶性染料並びにそれを用いた染料組成物及び記録液

5

技術分野

本発明は、水溶性銅フタロシアニン化合物錯体染料、及びそれを用いた記録液、特にインクジェット記録法に用いられる記録液に関する。

10

背景技術

インクジェット記録法はインク組成物の小滴を飛ばし、紙等の記録媒体に付着させ印刷を行う印刷方法である。得られた画像の色再現は、大別してシアン、マゼンタ、イエローの3色のインク組成物で行われている。

シアンインク組成物としてはフタロシアニン染料が、色度、耐光性、耐熱性が高いため現在広く用いられ、特にダイレクトブルー(Direct Blue)199がインクジェットプリンター用シアンインクの染料として広く使用されている。優れた耐光性、耐熱性をもつダイレクトブルー199だが、大気中のオゾン、窒素酸化物(NO_x)、水溶液中の次亜塩素酸ナトリウム、塩素等の酸化剤に対し耐性がなく短時間で退色してしまうといった欠点を有していた。

この欠点を克服するためインクジェット用インク組成液としての改良、例えばインク組成液に抗酸化剤、ラジカル反応防止剤等を含有させたり、紙上に飛ばしたインク表面上に皮膜形成能を有する樹

脂を含む保護液を吐出したりしている。これら保護液による耐性向上の例は、特開2000-225695公報に記載されている。

また、記録媒体である紙の改良による、記録物の空気中のオゾン等の酸化性ガスに対する耐性の向上も行われており、例えば、特開平8-164664号公報、特開平9-254526号公報に記載されている。さらに、染料自体の耐性を上げることも行われ、例えば、特開2000-303009公報には、4-スルホフタル酸から合成したフタロシアニンスルホン酸が、フタロシアニン骨格合成後にスルホン化したフタロシアニンスルホン酸及びスルホンアミドよりも、酸化窒素に対し耐性があることが記載されている。
10

しかしその効果はまだ十分といえば、使用する添加剤等の安全性も高くなかった。

本発明は上記課題を解決するためになされたもので、その目的は、空気中のオゾン等の酸化性物質又は水溶液中の塩素若しくは次亜塩素酸塩等の酸化性物質に対し、従来のシアン染料より高い耐性を有し、かつ、安全性の高い、水溶性染料、染料組成物及び記録液、特にインクジェット用記録液を提供することにある。
15

本発明の上記及び他の目的、特徴及び利点は、添付の図面とともに考慮することにより、下記の記載からより明らかになるであろう。

20

図面の簡単な説明

図1は、次亜塩素酸ナトリウム存在下において、実施例1～5で得られた染料を含有する染料液及び比較染料を含有する染料液について測定した吸光度の時間変化を示すグラフである。

25

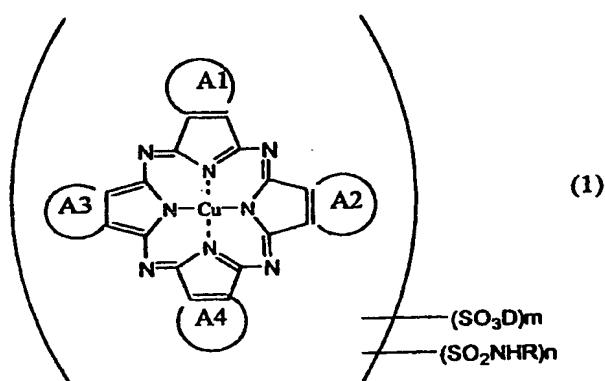
発明の開示

本発明者らは、銳意研究の結果、記録液に特定のフタロシアニン化合物錯体水溶性染料を使用することにより、さらには特定の安全性の高い有機化合物を加えることにより、酸化性物質に対して高い耐性を有し、かつ、安全性の高い記録液が得られることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

すなわち、本発明の目的は、下記(1)～(14)により達成される。

(1) 下記一般式(1)で表される化合物からなる水溶性染料。

10



(式中、A1～A4の4環のうち、少なくとも1つがアルキルベンゼン環もしくはベンゼン環、または少なくとも2つがアルキルベンゼン環とベンゼン環であり、残りの環は、ピリジン環又はクロロベンゼン環である。 $-SO_3D$ 及び $-SO_2NHR$ はA1～A4上の置換基である。Dは、一価のアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示し、mは1～4である。mが2以上のとき、 $-SO_3D$ はそれ同一でも異なっていてもよく、A1～A4のうちの1つの環に置換されても異なっていてもよく、A1～A4のうちの1つの環に置換されてい

てもよいし、それぞれ別の環に置換されていてもよい。 $-SO_2NHR$ は、 $-SO_2NH_2$ 、又は銅イオンと錯体を形成することのできるスルホンアミド残基を示し、nは0～3である。ただし、n=0の場合、A1～A4の4環全てがベンゼン環であることはない。nが2以上のとき、 $-SO_2NHR$ はそれ同一でも異なっていてもよく、A1～A4のうちの1つの環に置換されていてもよいし、それぞれ別の環に置換されていてもよい。)

(2) 前記一般式(1)において、A1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であることを特徴とする(1)項に記載の水溶性染料。

(3) 前記一般式(1)においてA1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であり、残りの環がメチルベンゼン環であることを特徴とする(1)項に記載の水溶性染料。

(4) 前記一般式(1)においてA1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であり、残りの環がメチルベンゼン環とベンゼン環であることを特徴とする(1)項に記載の水溶性染料。

(5) 前記一般式(1)において、A1～A4の4環のうち、1つ又は2つがクロロベンゼン環であることを特徴とする(1)項に記載の水溶性染料。

(6) 前記一般式(1)において、nが1以上であり、 $-SO_2NHR$ が $-SO_2NH_2$ であることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の水溶性染料。

(7) 前記一般式(1)において、nが1以上であり、 $-SO_2NHR$ がアミノサリチル酸、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン又はシスチンのスルホンアミド残基であることを特徴とする

(1)～(5)のいずれか1項に記載の水溶性染料。

(8)前記一般式(1)において、A1～A4の4環全てがベンゼン環及び／又はメチルベンゼン環であることを特徴とする(7)項に記載の水溶性染料。

5 (9) (1)～(8)のいずれか1項に記載の水溶性染料又はダイレクトブルー199、ダイレクトブルー86及びダイレクトブルー87からなる群から選択される少なくとも1種と、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン及びアミノサリチル酸ナトリウムからなる群から選択される添加剤の少なくとも1種とを含有することを特徴とする染料組成物。

(10)水溶性染料に対する上記添加剤の割合が6～10質量%であることを特徴とする(9)項に記載の染料組成物。

15 (11) (1)～(8)のいずれか1項に記載の水溶性染料と、ダイレクトブルー199、ダイレクトブルー86、ダイレクトブルー87及びアシッドブルー9からなる群から選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とする染料組成物。

(12)染料液であることを特徴とする(9)、(10)又は(1)項に記載の染料組成物。

20 (13) (1)～(12)のいずれか1項に記載の水溶性染料あるいは染料組成物を1種以上含有することを特徴とする記録液。

(14) (1)～(12)のいずれか1項に記載の水溶性染料あるいは染料組成物を1種以上含有することを特徴とするインクジェット用記録液。

25 なお、ダイレクトブルー、アシッドブルーは、「カラーインデックス」(COLOR INDEX, third edition, 1992)に記載されている。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明をさらに説明する。

本発明の一般式（1）で表される化合物からなる水溶性染料について詳細に説明する。

上記一般式（1）で表される化合物からなる染料において、A1～A4におけるピリジン環及び／又はクロロベンゼン環の和は1～2個の場合が好ましく、ピリジン環が1～2個の範囲にあることがより好ましい。さらにA1～A4の構成が3～2個のアルキルベンゼン環、1～2個のピリジン環の場合、特に好ましい。アルキルベンゼン環としては、メチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼンなどが好ましく、特にメチルベンゼンが好ましい。

また、水に対し高い溶解性がある染料を得るために、アルキルベンゼン環としては、メチルベンゼン環が特に好ましい。

本発明の染料がピリジン環を少なくとも1つ有すると、耐酸化性が上昇し、またpH変動に伴う色の変化もほとんどなく、好ましい。例えば、ダイレクトブルー199の様に酸性下で色が緑に変化してしまうことを防ぐことができる。

また、染料中のメチルベンゼン環等のアルキルベンゼン環の含有率が高くなると緑みが強い青色となり、逆にピリジン環の含有量が高くなると赤みが強い青となる。更にA1～A4を構成するベンゼン環、アルキルベンゼン環、ピリジン環及びクロロベンゼン環の含有比率を適宜選択することにより目的のシアン色を有し、かつ水に対する溶解度が高い水溶性染料を得ることができる。

Dが示す一価のアルカリ金属としては、特に制限するものではないが、ナトリウム、リチウム、カリウム等が挙げられ、好ましくはナトリウム、リチウムである。Dが示す有機アンモニウムとしては、特に制限するものではないが、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン等が挙げられ、好ましくは、エタノールアミン、ジエタノールアミンである。好ましいmは2～3であり、mが2以上のときは、-SO₃DはA 1～A 4の4環のうちそれぞれ異なる環に置換されていることが好ましい。

-SO₂NHRは、アンモニアとのスルホンアミド-SO₂NH₂、又は銅イオンと錯体を形成することができる構造を有するスルホンアミドの残基である。このようなスルホンアミド構造としては、例えば、アミノサリチル酸、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン、シスチン等のスルホンアミドが挙げられ、好ましくは、アミノサリチル酸、セリン、トレオニン、より好ましくは、アミノサリチル酸、トレオニン、特に好ましくは、アミノサリチル酸のスルホンアミドである。

-SO₂NHRとしては、少量で色度を上げるために、-SO₂NH₂が好ましく、水溶液中での酸化性物質に対する耐性をさらに上げるには、アミノサリチル酸、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン、シスチン等のスルホンアミドの残基が好ましく、-SO₂NHRを複数有するときは、これらの基のうちの異なる組合せであってもよい。好ましいnは1～3であり、より好ましくは、nは1～2である。nが2以上のときは、-SO₂NHRはA 1～A 4の4環のうちそれぞれ異なる環に置換されていることが好ましい。

A1～A4が4つとも全てアルキルベンゼン環及び／又はベンゼン環の場合は、 $-\text{SO}_2\text{NHR}$ が、アミノサリチル酸、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン又はシスチンのスルホンアミド残基であることが好ましく、より好ましくは、アミノサリチル酸又はトレオニンのスルホンアミド残基である。

本発明の一般式(1)で表される化合物は、原料として無水フタル酸、アルキル無水フタル酸(例えば、4-メチル無水フタル酸)、キノリン酸あるいはクロロ無水フタル酸(例えば4-クロロ無水フタル酸)、尿素、塩化銅、モリブデン触媒、トリクロロベンゼン、アルキルベンゼン等の高沸点溶媒を用い公知のワイラーフ法に従い骨格合成を行うことができる。この合成において、無水フタル酸とキノリン酸との、あるいは無水フタル酸とクロロ無水フタル酸との使用比率は、公知の条件に基づくことができ特に制限するものではないが、例えば、モル比で4:0～2:2であることが好ましい。また同様に、アルキル無水フタル酸とキノリン酸との、あるいはアルキル無水フタル酸とクロロ無水フタル酸の使用比率は、公知の条件に基づくことができ、特に制限するものでないが、例えば、モル比で4:0～2:2であることが好ましい。

更に、アルキル無水フタル酸、無水フタル酸とキノリン酸との、あるいはアルキル無水フタル酸、無水フタル酸とクロロ無水フタル酸の使用比率は、特に制限するものでないが、例えば、モル比で3:0:1～1:1:2であることが好ましい。

このようにして得られる化合物をクロロスルホン酸中でクロロスルホン化後、スルホン酸化合物として得る場合には、NaOH水溶液等で加水分解して得ることができる。

また、スルホンアミド化合物として得る場合には、アミド成分である、アンモニア、あるいはアミン（スルホンアミド形成後に、銅イオンと錯体を形成することのできるアミンを、クロロスルホン化物に対し、通常1～2モル比、好ましくは2モル比使用する）と反応させる。この反応は水あるいはアセトンを溶媒とし、反応pHは、8～10が好ましく、温度は通常0～60°C、好ましくは20～40°Cで行うのが望ましい。
5

また、本発明の一般式（1）で表される化合物は、スルホン化無水フタル酸、スルホン化フタル酸又は、スルホン化アルキルフタル酸、スルホン化クロロフタル酸、尿素、塩化銅、モリブデン触媒を原料とし、溶媒として、トリクロロベンゼン、アルキルベンゼンを用い公知のワイラーフ法に従い合成することも可能である。
10

本発明の一般式（1）で表される化合物からなる水溶性染料は、反応混合物から慣用の処理法によって、例えば塩析ろ過によつてあるいは酸析ろ過、必要に応じろ過膜による脱塩、精密ろ過により分離できる。
15

本発明の一般式（1）で表される化合物からなる水溶性染料は、天然纖維材料、合成纖維材料の染色、捺染、特に種々の記録材料に文字及び図形を記録するために用いることができる。

20 本発明の一般式（1）で表される染料は、記録液、特にインクジエット法のための記録液に好適である。

本発明の一般式（1）で表される化合物からなる染料は、インクジェット法のシアンインクに広く使用されているC.I.ダイレクトブルー199に比べ、特に空気中のオゾン、水溶液中の次亜塩素ナトリウム等の酸化性物質に対し耐性が優れている。
25

次に、本発明の、一般式（1）で表される化合物からなる染料を含有する染料組成物について詳細に説明する。

本発明の染料組成物は、好ましくは0.5～15質量%（乾燥状態で計算）、より好ましくは1～4質量%の、一般式（1）（好ましくは一種類以上の）で表される化合物からなる水溶性染料を含有する。
5 染料組成物が染料液であるときは、さらに0～99質量%の水及び0.5～99.5質量%の溶剤及び/又は湿潤剤を含有することが好ましい。特に好ましい染料液の組成の一つとしては、0.5～15%質量%（乾燥状態で計算）の一般式（1）で表される化合物（好ましくは一種類以上の）からなる水溶性染料、40～85質量%の水及び10～50質量%の溶剤及び/または湿潤剤を含有する染料液が挙げられる。特に好ましい染料液の組成のもう一つとしては、0.5～15%質量%（乾燥状態で計算）の一般式（1）で表される化合物（好ましくは一種類以上の）からなる水溶性染料、0～20質量%の水及び70～99.5質量%
10 の溶剤及び/または湿潤剤を含有する染料液が挙げられる。
15

本発明の一般式（1）で表される化合物からなる水溶性染料を含有する染料組成物に、銅イオンと錯体を形成できる化合物を添加すると、特に組成物を水溶液として用いたときの抗酸化作用が、更に向上する。このような使用可能で安全性上好ましい添加物としては、各種α-アミノ酸、サリチル酸、EDTAなどが挙げられ、アミノ酸などは食品や医薬品に用いられ安全性が高い。より好ましくはセリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン又はアミノサリチル酸ナトリウムである。使用する添加物の使用量としては、水溶性染料に対し1～20質量%が好ましく、より好ましくは3～10質量%
20
25 %、特に好ましくは6～10質量%の範囲にあることが望ましい。

本発明の染料組成物は、本発明の一般式（1）で表される化合物からなる染料の他に、本発明以外のフタロシアニン染料、例えばダイレクトブルー86、87、199あるいはトリフェニルメタン系染料、例えばアシッドブルー9を必要に応じ含有してもよい。その場合、本発明以外のフタロシアニン染料単独使用時より耐酸化性がさらに向上するので好ましい。

本発明の染料液を、紙、布等の染色に使用する場合は、食塩、硫酸ナトリウム等の無機塩を好ましく含有させることができる。

染料液には、pHを高めるために、アミン類、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジイソプロピルアミンを使用してもよい。これら、アミン類は、一般に0~10質量%、好ましくは、0.5~5%質量の範囲で染料液中に存在させることができる。染料液のpHは、好ましくは、4~11であり、より好ましくは6~10である。

本発明の染料組成物又は染料液には、保存安定性、水溶性染料の溶解安定性、耐候性等の特性を更に改良するため、従来から使用されている各種の添加剤を加えてよい。例えば、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤、カチオン、アニオン、非イオン系各種界面活性剤がある。

次に、本発明の記録液について説明する。

本発明の記録液は前記水溶性染料及び／又は染料組成物を含有するが、その組成、併用させてもよい染料及び記録液のpH等は前記染料液の場合と同様の範囲から選択することができ、その好ましい範囲も前記と同様の範囲から選択することができる。

本発明の記録液に使用される水は、特に、蒸留水、イオン交換

水あるいは、脱塩された水が有利である。記録液に用いることのできる溶剤及び湿润体は、単独の溶剤及びその湿润体又は混合物であってもよい。使用上好ましい溶剤は、水溶性有機溶剤である。使用可能な溶剤には、例えば1価または、多価アルコール及びそのエーテル、エステル、例えば、アルカノール類、特に炭素原子数1~4のもの、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール、第三ブタノール、2価及び3価アルコール類、炭素原子数2~6のアルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセロール、ジエチレングリコール、及びジプロピレングリコール、ポリアリキレングリコール類、例えばトリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリプロピレングリコール及びポリプロピレングリコール；多価アルコールの低級アルキルエーテル、例えば、エチレングリコールモノメチル-または-エチル-または-プロピル-または-ブチルエーテル、ジフェニレングリシジルエーテルモノメチル-またはエチルエーテルおよびトリエチレングリコールモノメチル-またはエチルエーテル；ケトン類およびケトアルコール、特に炭素数3~7のもの、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルベンチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール；エーテル類例えばジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、およびジオキサン；エステル類、例えばエチルホルマート、メチルホルマート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート。

ート、フェニルアセテート、エチルグリコールモノエチルエーテルアセテートおよび2-ヒドロキシエチルアセテート；アミド類、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびN-メチルピロリドン；尿素、テトラメチル尿素およびチオグリコールがある。これらのうち好ましくはジエチレングリコール、グリセロール、エチレングリコールモノメチルエーテル、より好ましくは、ジエチレングリコール、グリセロールである。

本発明の記録液には、記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性）、保存安定性、水溶性染料の溶解安定性、記録部材への定着安定性、記録画像の耐候性等の特性を更に改良するため従来から使用されている各種の添加剤を加えてもよい。例えば、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤、カチオン、アニオン、非イオン系各種界面活性剤がある。

本発明の一般式（1）で表される化合物からなる染料並びにそれを用いた染料組成物及び記録液は、酸化性物質に対し優れた耐性を有するが、これは下記1)～3)の要因の単独あるいは組合せによるものと考えられる。

- 1) 一般式（1）において、酸化性物質に対し耐性を有する骨格としてピリジン環がフタロシアニン骨格の一部に導入されている。
- 2) 一般式（1）において、銅イオンと錯体を形成する置換基として $-SO_2NHR$ がフタロシアニン側鎖に導入されており、フタロシアニン骨格が分解した場合に生じる遊離銅による酸化触媒作用を被毒する。
- 3) 染料組成物中に、遊離銅と錯体を形成することのできる化合物を添加することにより、フタロシアニン骨格が分解した場合に生じ

る遊離銅による酸化触媒作用を被毒する。

本発明の染料は、空気中又は水溶液中の酸化性物質に対し高い耐性を有し、かつ、安全性が高いという優れた効果を奏する。

本発明の染料組成物は、上記性質を有し、さらに、適切な化合物
5 を添加することによって安全性を悪化させることなしに耐酸化性をより向上させることができる。

これらの染料及び／又は染料組成物を含有する記録液は、上記性質を有するものであり、この記録液を用いて再現した画像は退色が極めて少ないという優れた効果を奏する。本発明の記録液は、特に
10 インクジェット用記録液として好適である。

実施例

以下の実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

15 実施例 1

無水フタル酸30.0g (0.20 mol)、キノリン酸20.3g (0.12 mol)、塩化第一銅12.2g、尿素66.1g、モリブデン酸アンモニウム0.28gを1,2,4-トリクロロベンゼン170ml中175±5°Cで5時間攪拌した。70~80°Cでデカント溶媒を除き、残留物に70%エタノール150mlを加え30分攪拌、静置後上澄み液をデカントで除いた。再度残留物に70%エタノール200mlを加えた後、70~80°Cで、30分攪拌後ろ取した。

得られた沈殿物を4~5%塩酸300mlに60~65°Cで30分間分散攪拌した後、ろ取した。次に、沈殿物を5%NaOH水溶液300mlに30分間分散攪拌、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで

洗浄し、銅フタロシアニン化合物錯体を得た（収量 29.8g）。

得られた銅フタロシアニン化合物錯体15gをクロロスルホン酸75g中で125～130°Cで4時間攪拌後、室温に冷却してから氷500g上に徐々に排出、ろ取し、沈殿物をイオン交換水200mlで洗浄した。

5 イオン交換水180mlに得られた沈殿物を分散攪拌し、20%NaOH水溶液30mlを加え、総液量300mlに調製後、60～65°Cで2時間攪拌した。反応液のpHを7.0～7.5としてからエタノール300ml加え、析出した沈殿物をろ取し、沈殿物のろ液が塩化銀水溶液で白く沈殿しなくなるまで80%エタノールで沈殿を洗浄した。このようにして、
10 前記一般式（1）において、A1～A4の4環がベンゼン環が約2.5個とピリジン環が約1.5個であり、-SO₃Dが-SO₃Naであり、mが約3でnが0である本発明に規定する銅フタロシアニン化合物錯体水溶性染料（収量18.8g、λ_{max}=611nm（水溶液中））を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法により行
15 った。

上記水溶性染料は、膜ろ過等によりインクジェット法に使用できる品質の染料を得ることができる。

実施例 2

銅フタロシアニン35gをクロロスルホン酸210g中へ徐々に加え125
20 ～135°Cで4時間攪拌した。70°Cに冷却後、塩化チオニル45mlを徐々に滴下し80～85°Cで4時間攪拌した。室温に冷却後、飽和食塩水150mlを加えた氷1kg上へ徐々に排出、沈殿をろ取、氷冷水500mlで洗浄した。

得られたケーキ状の沈殿をイオン交換水300ml、氷200g中に分散
25 攪拌し25%NaOH水溶液でpHを6.5～7.0とした後、5-アミノ

5 サリチル酸水溶液（5-アミノサリチル酸14.0gをイオン交換水60mlに分散攪拌しNaOH3.7gを加え室温で溶解）を徐々に滴下した。pH 8.5～10.0を保ちながら0～10°Cで1時間、20～30°Cで3時間、30～40°Cで2時間攪拌し、更にpH9.8で70～80°Cで15時間攪拌した。

反応液を室温に戻し、濃塩酸100gを加え30分攪拌後、析出物をろ取、イオン交換水200mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水800mlに分散攪拌しながら、25%NaOH水溶液を滴下し pHを7.0～6.5に調整しながら70～80°Cで加熱溶解した（総液量900ml）。

10 溶液を室温に戻し濃塩酸100g加え30分間攪拌してからろ取、イオン交換水300mlで酸析物を洗浄した。

得られた酸析物をイオン交換水150mlに分散攪拌、25%NaOH水溶液を滴下し pHを7.0～6.5に調整しながら70～80°Cで加熱溶解してから戻した。この溶液にエタノール900mlを加え30分攪拌、析出物をろ取、80%エタノールで300mlで洗浄した。このようにして、前記一般式（1）において、A1～A4の4環全てがベンゼン環であり、 $-SO_3D$ が $-SO_3Na$ であり、 $-SO_2NHR$ が5-アミノサリチル酸のスルホンアミド残基であり、mが約3でnが約1である本発明に規定する銅-フタロシアニン化合物錯体水溶性染料（収量20 35.0g、 $\lambda_{max} = 627\text{ nm}$ （水溶液中））を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法により行った。

上記水溶性染料の、インクジェット法のインク製造に適する脱塩物は、膜ろ過により得ることもできる。

実施例 3

25 無水フタル酸35.4g（0.24mol）、4-クロロ無水フタル酸

14.6g (0.08mol)、尿素100g、1,2,4-トリクロロベンゼン200g、四塩化チタン5g、塩化第一銅20gの混合物を180°Cで2時間攪拌した。析出物をろ過、エタノール150mlで洗浄した。

得られた組成を3%塩酸800mlに加え、80~90°Cで1時間分散攪拌
5 、ろ過した。

沈殿物をもう一度3%塩酸で同様の分散攪拌を行いエタノール200mlで洗浄後真空乾燥した（収量36.0g）。

上記塩素化銅フタロシアニン35gをクロロスルホン酸210g中へ徐々に加え125~135°Cで4時間攪拌した。70°Cに冷却後、塩化チオ
10 ニル45mを徐々に滴下、80~85°Cで4時間攪拌した。

室温に冷却後、飽和食塩水150ml加えた氷1kg上へ徐々に排出、ろ過し、沈殿物を氷冷水500mlで洗浄した。

得られた沈殿物をイオン交換水300ml、氷200g中に分散攪拌し、
25%NaOH水溶液でpHを6.5~7.0とした後、濃アンモニア水5.5g
15 を徐々に滴下した。

pH 8.5~10.0を保ちながら0~10°Cで1時間、20~30°Cで3時間、更にpH9.8で70~80°Cで1時間攪拌した。

反応液を室温に戻し濃塩酸100g加え30分攪拌後、析出物をろ取
、イオン交換水200mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水
20 800mlに分散攪拌しながら、25%NaOH水溶液を滴下しpHを7.0~6.5
に調整しながら70~80°Cで加熱溶解した。（総液量900ml）

溶液を室温に戻し濃塩酸100gを加え30分間攪拌した後、ろ取し、
イオン交換水300mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水
150mlに分散攪拌、25%NaOH水溶液を滴下しpHを7.0~6.5に調整し
25 ながら70~80°Cまでに加熱溶解した後室温に戻した。

溶液にエタノール900ml加え30分攪拌、析出物をろ取、80%エタノールで300mlで洗浄した。このようにして、前記一般式(1)において、A1～A4の4環がベンゼン環が約3個とクロロベンゼン環が約1個であり、 $-SO_3D$ が $-SO_3Na$ であり、 $-SO_2NH$ 5Rが $-SO_2NH_2$ であり、mが約2でnが約1である本発明に規定する銅フタロシアニン化合物錯体水溶性染料(収量37.5g、λma $x = 622nm$ (水溶液中))を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法により行った。

実施例4

10 4-メチル無水フタル酸29.7g(0.18mol)、キノリン酸13.9g(0.08mol)、塩化第一銅6.6g、尿素63.9g、モリブデン酸アンモニウム0.40gを1,2,4-トリクロロベンゼン125g中175±5°Cで5時間攪拌した。70～80°Cでデカント溶媒を除き、残留物に70%エタノールを150ml加え30分攪拌、静置後上澄み液をデカントで除いた。再度残留物に70%エタノール200mlを加えた後、70～80°Cで、30分攪拌後ろ取した。

得られた沈殿物を3～4%塩酸250mlに80～85°Cで30分間分散攪拌した後、ろ取した。次に沈殿物を3%NaOH水溶液250mlに30分間分散攪拌、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで洗浄した。更にもう一度、沈殿物を3～4%塩酸250mlに80～85°Cで30分間分散攪拌した後、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで洗浄し銅フタロシアニン化合物錯体を得た。(収量26.4g)

得られた銅フタロシアニン化合物錯体23gをクロロスルホン酸25 138g中、125～130°Cで4時間攪拌後、室温に冷却してから氷700g

上に徐々に排出、ろ取し、沈殿物を交換水300mlで洗浄した。

イオン交換水300mlに得られた沈殿物を分散攪拌し、70～80°Cで20%NaOHを使用しpHを9～11に調整しながら2時間攪拌した。反応液の液量を800mlとした後、室温で濃塩酸100gを加え酸析、
5 ろ過し、酸析物をイオン交換水400mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水300mlに分散し、70～80°Cで20%NaOH水溶液を使用しpHを7.0～7.5としてから、ろ過し、母液800mlに室温で濃塩酸100gを加え酸析した。沈殿物をろ過後イオン交換水400mlで洗浄した。得られた再酸析物をイオン交換水300mlに分散し、70～80°C
10 で20%NaOH水溶液を使用しpHを7.0～7.5としてから、液量250mlまで減圧濃縮し、エタノール750mlを加え析出した沈殿物をろ取し、沈殿物のろ液が塩化銀水溶液で白く沈殿しなくなるまで80%エタノールで沈殿を洗浄した。このようにして、前記一般式（
1）において、A1～A4の4環がメチルベンゼン環が約2.75
15 個とピリジン環が約1.25個であり、-SO₃Dが-SO₃Naであり、mが約3でnが0である本発明に規定する銅フタロシアニン化合物錯体（収量30.0g、λ_{max}=612nm（水溶液））を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法により行った。

上記水溶性染料は、膜ろ過等によりインクジェット法に使用できる品質の染料を得ることができる。
20

実施例 5

4-メチル無水フタル酸14.8g(0.09mol)、無水フタル酸13.6g(0.09mol)、キノリン酸13.9g(0.08mol)、塩化第一銅6.6g、尿素63.9g、モリブデン酸アンモニウム0.40gを
25 1,2,4-トリクロロベンゼン130g中175±5°Cで5時間攪拌した。70

～80°Cでデカント溶媒を除き、残留物に70%エタノール150mlを加え30分攪拌、静置後上澄み液をデカントで除いた。再度残留物に70%エタノール200mlを加えた後、70～80°Cで、30分攪拌後ろ取した。

5 得られた沈殿物を3～4%塩酸250mlに80～85°Cで30分間分散攪拌した後、ろ取した。次に沈殿物を3%NaOH水溶液250mlに30分間分散攪拌、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで洗浄した。更にもう一度、沈殿物を3～4%塩酸250mlに80～85°Cで30分間分散攪拌した後、ろ過し、得られた沈殿物をイオン交換水300mlで洗浄し銅フタロシアニン化合物錯体を得た。（収量10 25.7g）

得られた銅フタロシアニン化合物錯体22gをクロロスルホン酸132g中、125～130°Cで4時間攪拌後、室温に冷却してから氷700g上に徐々に排出、ろ取り、沈殿物を交換水300mlで洗浄した。

15 イオン交換水300mlに得られた沈殿物を分散攪拌し、70～80°Cで20%NaOHを使用しpHを9～11に調整しながら2時間攪拌した。反応液の液量を800mlとした後、室温で濃塩酸100gを加え酸析、ろ過し、酸析物をイオン交換水400mlで洗浄した。得られた酸析物をイオン交換水300mlに分散し、70～80°Cで20%NaOH水溶液を使用しpHを7.0～7.5としてから、ろ過し、母液800mlに室温で濃塩酸100gを加え酸析した。沈殿物をろ過後イオン交換水400mlで洗浄した。得られた再酸析物をイオン交換水300mlに分散し、70～80°Cで20%NaOH水溶液を使用しpHを7.0～7.5としてから、液量250mlまで減圧濃縮し、エタノール750mlを加え析出した沈殿物を20 ろ取し、沈殿物のろ液が塩化銀水溶液で白く沈殿しなくなるまでろ取し、沈殿物のろ液が塩化銀水溶液で白く沈殿しなくなるまで

80%エタノールで沈殿を洗浄した。このようにして、前記一般式(1)において、A1～A4の4環がメチルベンゼン環が約1.375個とベンゼン環が約1.375個とピリジン環が約1.25個であり、 $-SO_3D$ が $-SO_3Na$ であり、mが約3でnが0である本発明に規定する銅フタロシアニン化合物錯体(収量29.8g、 $\lambda_{max} = 611nm$ (水溶液))を得た。なお、この同定は可視部吸光度測定法により行った。

上記水溶性染料は、膜ろ過等によりインクジェット法に使用できる品質の染料を得ることができる。

10 本発明の染料又は従来の染料を染料液として用いたときの酸化性物質に対する耐酸化性について、次のようにして試験を行った。

(耐次亜塩素酸ナトリウム試験)

ダイレクトブルー199、上記各実施例で得た染料およびダイレクトブルー199に対し6%ヒドロキシフェニルグリシンを添加した染料組成物各々について、1リットルメスフラスコを用い染料濃度が40ppmの水溶液を1リットル調製した。1リットルビーカーに移し一定速度で攪拌しながら、22°C±2で次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素12～14%)3.5gを添加し時間ごとの吸光度変化を追跡した。結果を図1にグラフとして示す。このグラフから明らかのように、20 ダイレクトブルー199のみを用いた染料液に比較し、本発明の水溶性染料を用いた染料液およびダイレクトブルー199とヒドロキシフェニルグリシンとを含有する本発明の染料組成物を用いた染料液は、吸光度の変化が小さく、次亜塩素酸に対する耐性が向上していることがわかる。

25 本発明の染料又は比較用の染料を含有する染料液を、インクジェ

ット用記録液として用いる場合の退色について、以下のように試験を行った。

(専用紙上での退色試験 1)

ダイレクトブルー199および前記実施例で得た染料各々について
5 、染料濃度が 3 %となるように水溶液を調製した。各記録液を 1 枚
のインクジェット用専用紙（花王（株）製、商品名 K J H A 4 1
0 0 、縦 5 cm 、横 1 0 cm ）の小片に筆で縦 2 cm 横 1.5 cm の大きさ
で均一に塗った後乾燥し、サンプル紙片を得た。

サンプル紙片を、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素 1 2 ~ 1 4 %
10 ）が 500 ml 入った 2 リットル密栓容器中（液面より 5 cm 上）に 8 時間
吊し、色の変化を目視評価した。評価基準は以下のように行った。

○：青色の変化ほとんどなし

△：わずかに緑色に変色

×：緑色に変色

15 試験結果を下記表 1 に示す。

表 1

使用染料	専用紙上での退色試験結果
ダイレクトブルー 1 9 9	×
実施例 1	○
実施例 2	○
実施例 3	△
実施例 4	○
実施例 5	○

上記表 1 から明らかなように、ダイレクトブルー 1 9 9 のみを含

有する記録液を用いた場合に比較し、本発明の水溶性染料を含有する記録液を用いて専用紙上に現した色は、変色がほとんどなく、次亜塩素酸に対する耐性が向上していることがわかる。

(専用紙上での退色試験 2)

5 ダイレクトブルー199、アシッドブルー249（4-スルホフタル酸より合成したフタロシアニンスルホン酸）及び前記実施例1、4、5の染料各々について染料濃度（質量%）が3%で、10%のジェチレングリコールを含有した水溶液を調製した。各記録液を、下記表2に示す1枚のインクジェット用専用紙1又は2（縦5cm、横10cm）の小片に筆で縦2cm横1.5cmの大きさで均一に塗った後、24時間乾燥し、サンプル紙片を得た。

サンプル紙片をオゾン濃度が500ppmの容器中に1時間入れた後、取り出し、次に24時間室温で放置した後の色の変化を目視で評価した。評価基準は以下のように行った。

15 ○：青色の変化ほとんどなし
△：わずかに緑色に変色
×：青緑色に変色し色目が薄く変化
結果を下記表2に示す。

表 2

使用染料	専用紙上での退色試験結果	
	専用紙 1 *)	専用紙 2 **)
ダイレクトブルー 199	×	×
アシッドブルー 249	△	×
実施例 1	○	○
実施例 4	○	○
実施例 5	○	○

*) 専用紙 1 : 花王(株)製、商品名 K J H A 4 1 0 0

**) 専用紙 2 : エプソン(株)製、商品名 K 8 9 R O L P P 2

5

上記表 2 から明らかなように、ダイレクトブルー 199 又はアシッドブルー 249 のみを含有する記録液を用いた場合に比べ、本発明の水溶性染料を含有する記録液を用いて専用紙 1 又は 2 上に形成させた色は、いずれも変色がほとんどなく、オゾンに対する耐性が
10 向上していることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の染料は、空気中又は水溶液中の酸化性物質に対し高い耐性を有し、かつ、安全性が高いので、印刷用途等に好適なものである。
15

本発明の染料組成物は、上記性質を有し、さらに、適切な化合物を添加することによって安全性を悪化させることなしに耐酸化性をより向上させることができるので、印刷用途等に好適なものである

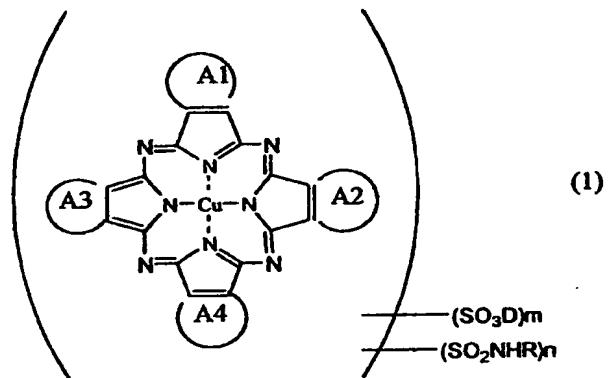
これらの染料及び／又は染料組成物を含有する本発明の記録液は、上記性質を有するものであり、この記録液を用いて再現した画像は退色が極めて少ないので、本発明の記録液は、特にインクジェット用記録液として好適である。

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で表される化合物からなる水溶性染料。

5



(式中、A1～A4の4環のうち、少なくとも1つがアルキルベンゼン環もしくはベンゼン環、または少なくとも2つがアルキルベンゼン環とベンゼン環であり、残りの環は、ピリジン環又はクロロベンゼン環である。 $-SO_3D$ 及び $-SO_2NHR$ はA1～A4上の置換基である。Dは、一価のアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示し、mは1～4である。mが2以上のとき、 $-SO_3D$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、A1～A4のうちの1つの環に置換されてもよいし、それぞれ別の環に置換されてもよい。 $-SO_2NHR$ は、 $-SO_2NH_2$ 、又は銅イオンと錯体を形成することのできるスルホニアミド残基を示し、nは0～3である。ただし、n=0の場合、A1～A4の4環全てがベンゼン環であることはない。nが2以上のとき、 $-SO_2NHR$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、A1～A4のうちの1つの環に置換されてもよいし、それぞれ別の環に置換されていてもよい。)

2. 前記一般式(1)において、A1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性染料。

5 3. 前記一般式(1)においてA1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であり、残りの環がメチルベンゼン環であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性染料。

10 4. 前記一般式(1)においてA1～A4の4環のうち、1つ又は2つがピリジン環であり、残りの環がメチルベンゼン環とベンゼン環であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性染料。

15 5. 前記一般式(1)において、A1～A4の4環のうち、1つ又は2つがクロロベンゼン環であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性染料。

20 6. 前記一般式(1)において、nが1以上であり、 $-SO_2NHR$ が $-SO_2NH_2$ であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性染料。

。

7.

7. 前記一般式(1)において、nが1以上であり、 $-SO_2NHR$ がアミノサリチル酸、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン又はシスチンのスルホンアミド残基であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性染料。

25

8. 前記一般式(1)において、A1～A4の4環全てがベンゼン環及び／又はメチルベンゼン環であることを特徴とする請求項7に記載の水溶性染料。

5 9. 請求項1に記載の水溶性染料又はダイレクトブルー199、ダイレクトブルー86及びダイレクトブルー87からなる群から選択される少なくとも1種と、セリン、トレオニン、ヒドロキシフェニルグリシン及びアミノサリチル酸ナトリウムからなる群から選択される添加剤の少なくとも1種とを含有することを特徴とする染料組成物。
10

10. 水溶性染料に対する上記添加剤の割合が6～10質量%であることを特徴とする請求項9に記載の染料組成物。

15 11. 請求項1に記載の水溶性染料と、ダイレクトブルー199、ダイレクトブルー86、ダイレクトブルー87及びアシッドブルー9からなる群から選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とする染料組成物。

20 12. 染料液であることを特徴とする請求項9に記載の染料組成物。

13. 染料液であることを特徴とする請求項11に記載の染料組成物。

14. 請求項1に記載の水溶性染料を1種以上含有することを特徴とする記録液。

15. 請求項9に記載の染料組成物を1種以上含有することを5特徴とする記録液。

16. 請求項11に記載の染料組成物を1種以上含有することを特徴とする記録液。

10 17. 請求項1に記載の水溶性染料を1種以上含有することを特徴とするインクジェット用記録液。

18. 請求項9に記載の染料組成物を1種以上含有することを特徴とするインクジェット用記録液。

15

19. 請求項11に記載の染料組成物を1種以上含有することを特徴とするインクジェット用記録液。

補正書の請求の範囲

[2002年9月27日(27.09.02)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
9は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

8. 前記一般式(1)において、A1～A4の4環全てがベンゼン環及び／又はメチルベンゼン環であることを特徴とする請求項7に記載の水溶性染料。

5 9. 請求項1に記載の水溶性染料と、ダイレクトブルー199
、ダイレクトブルー86及びダイレクトブルー87からなる群から
選択される少なくとも1種と、セリン、トレオニン、ヒドロキシフ
ェニルグリシン及びアミノサリチル酸ナトリウムからなる群から選
択される添加剤の少なくとも1種とを含有することを特徴とする染
料組成物。
10

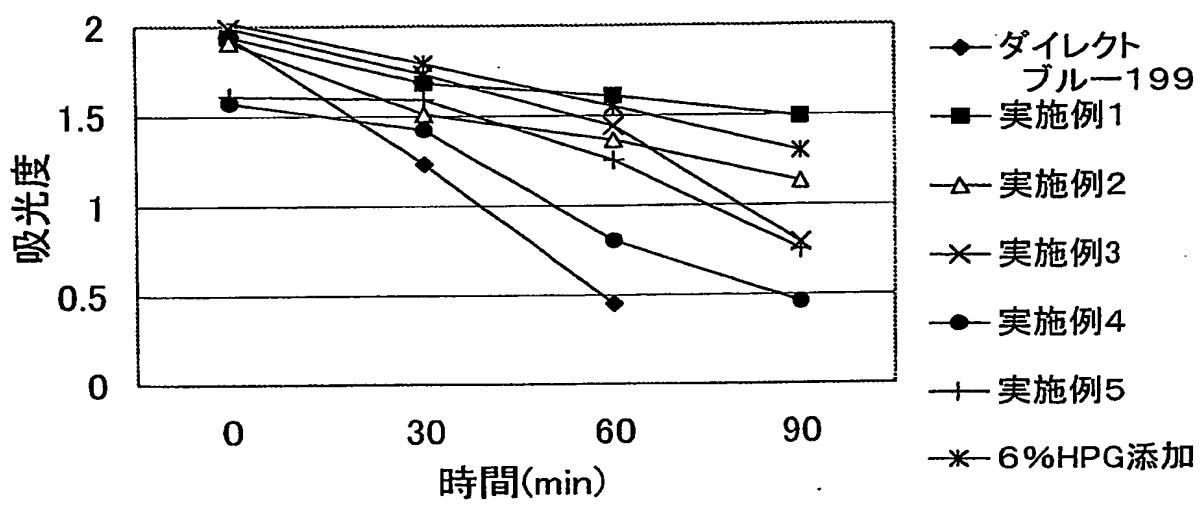
10. 水溶性染料に対する上記添加剤の割合が6～10質量%であ
ることを特徴とする請求項9に記載の染料組成物。

15 11. 請求項1に記載の水溶性染料と、ダイレクトブルー1
99、ダイレクトブルー86、ダイレクトブルー87及び
アシッドブルー9からなる群から選択される少なくとも1種と
を含有することを特徴とする染料組成物。

20 12. 染料液であることを特徴とする請求項9に記載の染料組
成物。

13. 染料液であることを特徴とする請求項11に記載の染料
組成物。

Fig. 1



* 6%HPG添加: ダイレクトブルー199に対し6%ヒドロキシフェニルグリシン添加

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09B47/06, 67/22, 67/44, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09B47/06, 67/22, 67/44, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5980623 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 09 November, 1999 (09.11.99), Claims; columns 7 to 18, 85 to 86; examples & JP 10-298463 A	1,8,11,13, 14,16,17,19 9-13,15,16, 18,19 2-7
Y		
A		
X	US 6015455 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; columns 10 to 14, 36 to 38, 40 to 42; examples & JP 10-60338 A	1,8-10,12, 14,15,17,18 9-13,15,16, 18,19 2-7
Y		
A		
X	JP 11-302285 A (Canon Kabushiki Kaisha), 02 November, 1999 (02.11.99), Claims; Par. No. [0054]; examples (Family: none)	1-6,11,13, 14,16,17,19 9,10,12,15, 18 7,8
Y		
A		

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July, 2002 (19.07.02)Date of mailing of the international search report
13 August, 2002 (13.08.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-11331 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims; Par. Nos. [0016] to [0020], [0029]; examples (Family: none)	1-4, 14, 17
Y		9-13, 15, 16, 18, 19
A		5-8
X	US 4632703 A (Canon Kabushiki Kaisha), 30 December, 1986 (30.12.86), Claims	1, 7, 8, 14, 17
Y		9-13, 15, 16, 18, 19
A	& JP 59-179569 A & DE 3411476 A1 & GB 2139640 A	2-6
X	JP 1-190770 A (Ricoh Co., Ltd.), 31 July, 1989 (31.07.89), Claims; examples (Family: none)	1, 8, 14, 17
Y		9-13, 15, 16, 18, 19
A		2-7
X	JP 1-126381 A (Ricoh Co., Ltd.), 18 May, 1989 (18.05.89), Claims; examples (Family: none)	1, 8, 14, 17
Y		9-13, 15, 16, 18, 19
A		2-7
X	JP 8-302253 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 November, 1996 (19.11.96), Claims; Par. Nos. [0007], [0012] (Family: none)	9, 10, 12, 15, 18
Y		9, 10, 12, 15, 18
X	JP 5-295292 A (Pentel Kabushiki Kaisha), 09 November, 1993 (09.11.93), Claims; Par. Nos. [0007], [0016] (Family: none)	9, 10, 12, 15
Y		9, 10, 12, 15, 18
P,X	WO 02/8340 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims; page 9, lines 12 to 15 & JP 2002-105349 A	1, 6, 8, 11, 13, 14, 16, 17, 19
P,A		2-5, 7, 9, 10, 12, 15, 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04331

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-8, 11, 13, 14, 16, 17, and 19 is to contain the dye disclosed in claim 1. Claims 9, 10, 12, 15, and 18 pertain to a dye composition containing the water-soluble dye of claim 1 and a dye composition containing at least one dye selected among Direct Blue 199 and others. The latter composition has no technical relationship with claims 1-8, 11, 13, 14, 16, 17, and 19.

Therefore, it cannot be said that claims 9, 10, 12, 15, and 18 are a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C09B 47/06, 67/22, 67/44, C09D 11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C09B 47/06, 67/22, 67/44, C09D 11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5980623 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 1999.11.09, Claims, Column 7-18, 85-86, Examples	1, 8, 11, 13, 14, 16, 17, 19
Y	& JP 10-298463 A	9-13, 15, 16, 18, 19
A		2-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19. 07. 02	国際調査報告の発送日 13.08.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 松本 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443  4H 9546

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	US 6015455 A(Fuji Xerox Co., Ltd.), 2000.01.18, Claims, Column 10-14, 36-38, 40-42, Examples & JP 10-60338 A	1, 8-10, 12, 14, 15, 17, 18 9-13, 15, 16, 18, 19
A		2-7
X	JP 11-302285 A(キャノン株式会社), 1999.11.02, 特許請求の範囲, 【0054】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-6, 11, 13, 14, 16, 17, 19 9, 10, 12, 15, 18
A		7, 8
X	JP 2001-11331 A(日本化薬株式会社), 2001.01.16, 特許請求の範囲, 【0016】 - 【0020】 , 【0029】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 14, 17 9-13, 15, 16, 18, 19
A		5-8
X	US 4632703 A(Canon Kabushiki Kaisha), 1986.12.30, Claims & JP 59-179569 A & DE 3411476 A1 & GB 2139640 A	1, 7, 8, 14, 17 9-13, 15, 16, 18, 19 2-6
A		
X	JP 1-190770 A(株式会社リコー), 1989.07.31, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 8, 14, 17 9-13, 15, 16, 18, 19
A		2-7
X	JP 1-126381 A(株式会社リコー), 1989.05.18, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 8, 14, 17 9-13, 15, 16, 18, 19
A		2-7
X	JP 8-302253 A(旭硝子株式会社), 1996.11.19, 特許請求の範囲, 【0007】 , 【0012】 (ファミリーなし)	9, 10, 12, 15, 18 9, 10, 12, 15, 18
A		
X	JP 5-295292 A(ぺんてる株式会社), 1993.11.09, 特許請求の範囲, 【0007】 , 【0016】 (ファミリーなし)	9, 10, 12, 15 9, 10, 12, 15, 18
P, X	WO 02/8340 A1(日本化薬株式会社), 2002.01.31, 特許請求の範囲, 第9頁第12-15行	1, 6, 8, 11, 13, 14, 16, 17, 19
P, A	& JP 2002-105349 A	2-5, 7, 9, 10, 12, 15, 18

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-8, 11, 13, 14, 16, 17, 19に記載された発明は、請求の範囲1に記載された染料を含有する点で共通するのに対し、請求の範囲9, 10, 12, 15, 18には、請求の範囲1に記載の水溶性染料を含有する染料組成物と、ダイレクトブルー199等から選ばれる少なくとも1種の染料を含有する染料組成物が記載されており、後者については、請求の範囲1-8, 11, 13, 14, 16, 17, 19との間に技術的関連性を有しない。

従って、請求の範囲9, 10, 12, 15, 18に記載された発明は、单一の一般的発明概念を形成するように連関した一群の発明であるとはいえない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.